UEBER

DAS ACROLEIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

HANS HÜBNER.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIVERS.-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1859.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0104

Die Kenntniss der Aldehyde ist in neuerer Zeit durch verschiedene, wichtige Arbeiten über viele Aldehyde der Essigsäurereihe und Benzoesäurereihe erweitert worden. Dagegen ist das einzige rein dargestellte Aldehyd der Oelsäurereihe, das Acroleïn, seit der Veröffentlichung von Redtenbacher's Arbeit [1]) über dasselbe unbeachtet geblieben. Erst ganz kürzlich haben einige Chemiker diese Lücke in der Kenntniss der Aldehyde auszufüllen begonnen, indem sie die in mancher Hinsicht beschwerliche Untersuchung des Acroleïns wieder aufnahmen. An diese eben erschienene Arbeit [2]) schliessen sich nun die Beobachtungen über Acroleïn unmittelbar an, welche ich der hohen philosophischen Fakultät vorzulegen die Ehre habe.

Meine Versuche wurden im Laboratorium des Obermedicinalrath Wöhler ausgeführt; ich freue mich hier, diesem meinem hochverehrten Lehrer und seinem Assistenten, Herrn Dr. A. Geuther, meinen herzlichen Dank zu sagen für ihre lehrreiche und freundliche Unterstützung, die sie mir bei meinem Studium auf der Georg-August-Universität zuwandten.

---

[1]) Redtenbacher, Ann. d. Chem. u. Pharm, 47, 113.

[2]) Cartmell u. Geuther, Ann. d. Chem. u. Pharm. 112, 1.

Darstellung des Acroleïns.

Man unterscheidet bis jetzt zwei wesentlich von einander unterschiedene Bildungsweisen des Acroleïns. Die erste beruht auf einer Wasserentziehung des Glycerins, welche man durch trockne Destillation des freien Glycerins oder einer Glycerinverbindung oder endlich durch Erhitzen des Glycerins mit wasserentziehenden Mitteln, wie wasserfreier Phosphorsäure oder entwässertem saurem schwefelsaurem Kali, bewirkt:

$$C^6H^8O^6 - 4HO = C^6H^4O^2.$$

Die Wirkung der wasserfreien Phosphorsäure oder des sauren schwefelsauren Kalis kann man als einfache Wasserentziehung betrachten, es ist aber wahrscheinlicher, dass sich diese Mittel mit dem Glycerin vereinigen und diese Verbindungen dann, wie alle Glycerinverbindungen, in der Wärme Acrolein entweichen lassen. Der zweite Weg der Acroleïnbildung ist der durch Oxydation des dem Acroleïn zugehörigen Alkohols, des Acryl- oder Allyl-Alkohols, die man auf die gewöhnliche Art mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure erreicht: $C^6H^6O^2 + 2O = C^6H^4O^2 + 2HO$.

Zur Darstellung des Acroleïns habe ich das Verfahren mit saurem schwefelsaurem Kali und Glycerin angewendet, welches schon von Redtenbacher und in etwas verbesserter Weise von Cartmell und Geuther benutzt wurde. Es wird

hiernach eine möglichst gesättigte Glycerinlösung mit dem zweifachen Gewicht an entwässertem schwefelsaurem Kali in einem weiten Kolben stark erhitzt und der entweichende Acroleïn- und Wasser-Dampf durch einen Kühler mit kalt gehaltner Vorlage verdichtet. In die Vorlage thut man etwas Bleioxyd, um die Säure, welche aus dem Acroleïn durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft entsteht und etwas Schwefligesäure, die gegen Ende der Darstellung auftritt, zu binden. Ist die Destillation vollendet, so wird das Acroleïn sogleich aus der Vorlage abdestillirt, um es vom grössten Theil des mit übergegangenen Wassers zu befreien, ehe es sich mit diesem umsetzen kann. Geht bei dieser Destillation noch viel Wasser mit über, so muss man sie wiederholen und nun das Acroleïn in einer mit Bleioxyd und Chlorcalcium gefüllten Vorlage auffangen, aus der man es nach 24 Stunden ganz wasserfrei abdestilliren kann. — Cartmell und Geuther haben bei dieser Darstellung das Glycerin mit Sand versetzt, um ein Uebersteigen der dickflüssigen Masse zu vermeiden. Diese Vorsicht hat sich als unnöthig herausgestellt und ist für die Reinigung des Destillirkolbens sehr hinderlich. Man wendet zweckmässig 150—200 Gr. Glycerin an, also 300—400 Gr. grobgepulvertes saures schwefelsaures Kali, in einem 6″—8″ weiten Kolben, und erhält dann 20—30 Gr. wasserfreies Glycerin.

Das Acroleïn ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Sein Dampf reizt die Augen und die Athmungswerkzeuge sehr stark. Es hat einen brennenden Geschmack; eine Dampfdichte von 1,897; ist leichter als Wasser und siedet bei 52°. In 40 Theilen Wasser von 15° löst es sich, leichter in Aether; brennt mit leuchtender Flamme und bleibt selbst in verschlossenen Gefässen nicht lange unverändert. In Wasser aufbewahrt bildet es Ameisensäure, Essigsäure, Acrylsäure und ein Harz. Mit wässrigen Alkalien

zusammengebracht verschwindet der Acroleïngeruch und ein Zimmtgeruch tritt auf. Mit Bleihyperoxyd erhitzt zersetzt es sich nicht, dagegen oxydirt Silberoxyd es sehr heftig zu Acrylsäure. Wenn man Acroleïnwasser mit salpetersaurem Silberoxyd zusammenbringt, entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag, der beim Stehen reducirt wird, während ein Silbersalz gelöst bleibt. Wird Kalium zu Acroleïn gebracht, so entsteht eine sehr schwache Wasserstoffentwicklung und das Acroleïn setzt sich in eine weisse, krümliche, amorphe Masse um, in der sich das Kalium fast unverändert vorfindet. Diese Masse ist nur in schmelzendem Kalihydrat löslich; aus der Lösung fällen Säuren weisse Flocken.

Isomere Verbindung des Acroleïns.

Bei dem gewöhnlichen Aldehyd kennt man schon lange Verbindungen, welche zwar dieselbe chemische Zusammensetzung mit dem Aldehyd zeigen, sich aber sonst durch verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften von ihm unterscheiden. In neuester Zeit haben nun Cartmell und Geuther eine ähnliche Verbindung des Acroleïns beschrieben, welche sie Metacroleïn nennen. Dieser Körper entsteht, wenn man salzsaures Acrolein mit Kalihydrat innig mischt und dies Gemisch in einer Retorte mit abgekühlter Vorlage erwärmt. Mit Wasserdämpfen geht dann ein klares Oel über, welches zum grössten Theil zu durchsichtigen Kristallen erstarrt. Ein kleiner Theil des Oels bleibt flüssig, er besteht aus einer Lösung der Kristalle in einer nicht untersuchten Flüssigkeit, welche aus den Kristallen unter Wasserstoffentwicklung in der Wärme entsteht. Um diese Kristalle zu reinigen, werden sie aus Weingeist oder Aether umkristallisirt; man erhält dann bei 50° schmelzende und

bei 45° erstarrende Nadeln von der Zusammensetzung des Acroleïns.

Verhalten des Acroleïns gegen Sauerstoff.

Durch den Sauerstoff geht das Acroleïn in die von Redtenbacher entdeckte und genau untersuchte Acrylsäure über, in ganz gleicher Art wie Essigsäurealdehyd durch Sauerstoffaufnahme in Essigsäure und Bittermandelöl in Benzoesäure verwandelt wird. Man kann zu dieser Oxydation den Sauerstoff der Luft anwenden, es ist aber besser, um die Aufnahme zu beschleunigen und dadurch eine Verharzung des Acroleïns zu vermeiden, dasselbe mit so viel Silberoxyd zu versetzen, dass es zur Oxydation und gleichzeitigen Bildung des Silbersalzes der Acrylsäure ausreicht. Die Einwirkung des Silberoxyds auf Acroleïn ist so heftig, das letzteres in's Kochen geräth; es muss daher eine Einrichtung getroffen werden, um den Acroleïndampf verdichtet wieder auf das Silberoxyd zu leiten. Ist die Einwirkung beendet, so zieht man das acrylsaure Silber mit kochendem Wasser aus, filtrirt seine Lösung kochend ab und lässt sie, vor dem Licht geschützt, erkalten. Es bilden sich dann nussgrosse Drusen von blumenkohlartigem, nicht ganz reinem acrylsaurem Silber. Zur Reinigung scheidet man die Säure aus diesem Salz durch Schwefelwasserstoff ab, sättigt sie noch einmal mit kohlensaurem Natron, verdampft zur Trockne und destillirt die Acrylsäure aus dem Natronsalz mit Schwefelsäure ab. Nach Redtenbacher bekommt man nur auf diesem umständlichen Wege die Säure ganz rein, wenigstens wenn man Acroleïn angewendet hat, welches aus Fetten gewonnen war. Will man die Acrylsäure wasserfrei erhalten, so muss man das ganz trockne Silbersalz mit Schwefelwasserstoff zerlegen, anfangs das Gefäss, in dem man die

Zersetzung vornimmt, mit Eis kühlen und erst später durch Erwärmen die Säure abdestilliren. Trotz dieser Kühlung wird die Acrylsäure leicht durch die Wärme, welche bei der Zersetzung entsteht, theilweise zerlegt.

Die Acrylsäure $C^6H^4O^4$ ist eine klare Flüssigkeit, die sich mit einem Atom Basis verbindet; sie riecht der Essigsäure sehr ähnlich; ist bei 0° noch nicht fest; schmeckt sauer und lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen. Durch Oxydation geht sie in Essigsäure und Ameisensäure über. Wird sie lange mit Basen gekocht, so entstehen essigsaure Salze. Durch folgende Merkmale unterscheidet sie sich von der Ameisensäure und Essigsäure. In der Kälte ist ameisensaures Silber unhaltbar, acrylsaures Silber haltbar, bei 100° und beim Kochen zersetzt sich acrylsaures Silber, essigsaures Silber bleibt unverändert; endlich beim stärkeren Erhitzen des acrylsauren Silbers bleibt das Silber schwammig zurück, essigsaures Silber erhitzt hinterlässt dagegen das Silber in der Gestalt seiner Kristalle.

Verhalten des Chlors zum Acroleïn.

1) Des freien Chlors. Freies Chlor und ebenso Brom hat Redtenbacher auf Acroleïn einwirken lassen und erhielt Chlor- und Bromwasserstoffsäure neben einem nicht weiter untersuchten Oel, welches sich schwer von den letzten Spuren der Wasserstoffsäuren trennen liess. — Es lässt sich erwarten, dass hier $C^6H^3O^2Cl$, entsprechend wie beim gewöhnlichen Aldehyd, Acetylchlorid [1]) oder beim Bitterman-

---

[1]) Wurtz, Ann. d. chim. phys. (3.) 49, 58 oder Ann. d. Chem. u. Pharm. 102, 93.

delöl Benzoylchlorid [1]) ensteht und vielleicht neben einem organischen Chlorür, welches durch Vereinigung von $C^6H^3O^2Cl$ und Acroleïn $C^6H^3ClO^2 . C^6H^4O^2$, wie das Chlorür $C^4H^4O^2 . C^4H^3O^2Cl$ aus gewöhnlichem Aldehyd und Acetylchlorid [2]), unter gleichen Umständen, gebildet wird.

2) Des Phosphorchlorids — Chancel [3]) war der Erste, welcher Phosphorchlorid auf ein Aldehyd, nämlich das Butyral, einwirken liess. Später stellte Cahours [4]) in gleicher Weise aus Bittermandelöl das Chlorbenzol und darauf Limpricht [5]) aus Oenanthol das Oenanthylenchlorür dar. Endlich liessen auch Geuther [6]) und Wurtz [7]) unabhängig von einander Phosphorchlorid auf gewöhnliches Aldehyd einwirken und erhielten Aldehydchlorid $C^4H^4Cl^2$, von dem Beilstein [8]) nachgewiesen hat, dass es einfach gechlortes Aethylchlorür ist.

Es lag nun nahe, ein Aldehyd der Oelsäurereihe, das Acroleïn, mit Phosphorchlorid zu behandeln. Zu diesem Zweck wurden 3 Gewichtstheile Phosphorchlorid in eine geräumige Retorte gebracht und nach und nach ein Gewichtstheil an Acroleïn zugegossen. Die sehr heftige Einwirkung, welche erfolgte, konnte dadurch gemässigt werden, dass man das Phosphorchlorid mit Phosphoroxychlorid befeuchtete, um so das zufliessende Acrolein zu verdünnen.

---

1) Liebig u. Wöhler, Ann. d. Chem. u. Pharm. 3, 262.

2) M. Simpson, Compt. rend. 47, 874 oder Ann. d. Chem. u. Pharm. 109, 156.

3) Chancel, Journ. de pharm. (3.) 7, 113.

4) Cahours, Ann. d. Chim. phys. 23, 329 oder Ann. d. Chem. u. Pharm. 70, 39.

5) Limpricht, Ann. d. Chem. u. Pharm. 103, 80.

6) Geuther, Ann. d. Chem. u. Pharm. 105, 321.

7) Wurtz (von Friedel mitgetheilt), Ann. d. Ch. u. Ph. 108, 124.

8) Beilstein, Compt. rend. 49, 138. (3).

Nach der Einwirkung findet sich in der Retorte etwas unzersetztes Phosphorchlorid und eine farblose Flüssigkeit, die aus mehreren organischen Chlorüren und Phosphoroxychlorid besteht. Man kann dies Gemisch von Flüssigkeiten auf zwei Arten verarbeiten, die aber vielleicht nicht ganz dasselbe Mengenverhältniss der gebildeten organischen Chlorüre liefern.

Entweder giesst man die Flüssigkeit in Wasser, um alles Phosphoroxychlorid in Phosphorsäure umzuwandeln und befreit die als Oel sich abscheidenden organischen Chlorüre durch Waschen mit Wasser von der Säure. Hebt man dann das Wasser von den Chlorüren ab und entwässert sie vollständig mit Chlorcalciumstücken, so kann eine bei 84° siedende Flüssigkeit abdestillirt werden und eine schwerer flüchtige, sich leicht in der Hitze bräunende, bleibt zurück. Bei dieser Bereitung scheint man mehr als bei der folgenden von dem schwerflüchtigen Oel zu erhalten. Ich werde dies höher siedende Product der Kürze wegen mit A bezeichnen.

Zweitens destillirt man sogleich die durch die Einwirkung von Acroleïn auf Phosphorchlorid erhaltene Flüssigkeit mit eingesenktem Thermometer und fängt die Mengen, welche bis zu 110° übergehen, besonders auf, unterbricht dann die Destillation, versetzt das Destillat und den Rückstand in der Retorte mit Wasser und wäscht und entwässert sie wie vorher. Das auf einem dieser beiden Wege erhaltene flüchtige Chlorid ist stets noch mit einer schwerflüchtigen, chlorhaltigen Verbindung verunreinigt und muss deshalb noch einmal rectificirt und der genau bei 84° siedende Theil für sich aufgefangen werden. Es bleibt dann ein nicht unbedeutender Rückstand in der Retorte, der aus einer schwerer flüchtigen Flüssigkeit besteht, welche aber keinen bestimmten Siedepunkt zeigt. Das bei 84°, genauer bei 84,4° siedende Chlorür ist eine vollkommen klare Flüssigkeit, von

stark chloroformartigem Geruch und einem spec. Gewicht von 1,17 bei 24,5°.

Ihre Verbrennung und Chlorbestimmung ergab folgende Werthe: 0,329 Gr. Masse bildeten 0,118 Gr. Wasser; 0,389 Gr. Kohlensäure; 0,013 Gr. Wasserstoff und 0,106 Gr. Kohlenstoff oder 3,9 % Wasserstoff und 32,4 % Kohlenstoff. Bei der Chlorbestimmung gaben 0,230 Gr. Masse 0,595 Gr. Chlorsilber, also 0,147 Gr. Chlor oder 63,8 % Chlor.

Für eine Formel $C^6H^4Cl^2$ ergiebt sich:

	berechnet	gefunden
C =	32,5	32,4
H =	3,6	3,9
Cl =	63,9	63,7
	100	100

Die Formel bestätigt also im Wesentlichen folgende Umsetzung des Acroleïns durch Phosphorchlorid:

$$C^6H^4O^2 + PCl^5 = C^6H^4Cl^2 + PCl^3O^2.$$

Ich nenne die Verbindung $C^6H^4Cl^2$ vorläufig Acroleïnchlorid. Später wird sich vielleicht herausstellen, dass das Acroleïnchlorid einfach gechlortes Allylchlorid ist; wenigstens wird diese Ansicht durch die früher erwähnte Arbeit von Beilstein [1]) wahrscheinlich gemacht. Das einfach gechlorte Allylchlorid ist aber möglicher Weise mit der Verbindung $C^6H^4Cl^2$ identisch — welche man aus einfach gechlortem Propylenchlorür $C^6H^5Cl^3$ mit weingeistiger Kalilauge darstellen kann, — wenn man voraussetzen darf, dass es gleich ist, ob man Propylenchlorür mit weingeistiger Kalilauge behandelt, also Allylchlorür darstellt und darin ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt, oder ob man Propylenchlorür mit Chlor behandelt und dem entstandenen $C^6H^5Cl^3$ mit Kalilauge Salzsäure entzieht. Eine auf die letzte Art er-

[1]) Beilstein, Compt. rend. 49, 138. (3).

haltene Verbindung führt Cahours [1]) an, bezeichnet aber leider nicht einmal ihren Siedepunkt. Für die entsprechende Bromverbindung giebt er den Siedepunkt zu 120° an. Da nun nach Kopp [2]) eine Verbindung, welche für Brom Chlor enthält, meist um 30° niedriger siedet, so wird das einfach gechlorte Allylchlorür bei 90° sieden, also nicht viel höher als das bei 84,4° siedende Acroleïnchlorid.

Zersetzungen des Acroleïnchlorids.

Starke Salpetersäure oxydirt das Acroleïnchlorid langsam unter Entwicklung rother Dämpfe. Mit wässrigem, salpetersaurem Silber sehr schwach erwärmt, scheidet es Chlorsilber ab. Mit schwefligsaurem Natron giebt es keine Verbindung. Natrium wird selbst von kochendem Acroleinchlorid kaum angegriffen. Chlor erwärmt das Chlorür und verwandelt es theilweise in Kristalle, die vielleicht C^4Cl^6 sind. Mit wässrigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt bildet sich Salmiak und wahrscheinlich Acroleïnammoniak; mit weingeistigem Ammoniak auf 100° erhitzt, Salmiak und ebenfalls Acroleïnammoniak, bei Anwendung fast absoluten Alkohols scheinen auch Basen aufzutreten.

Wird Acroleinchlorid mit überschüssigem, weingeistigem Kali in eine Glasröhre eingeschlossen und 24 Stunden im Wasserbad erhitzt, so scheidet sich Chlorkalium ab und man bemerkt beim Oeffnen der Röhre einen starken, lauchartigen Geruch, der mit dem Geruch des Acroleïnchlorids gar nicht zu verwechseln ist. Da das entstandene Product mög-

[1]) Cahours, Compt. rend. 31, 291. oder Journ. f. p. Chem. 51, 249.

[2]) Kopp, Ann. d. Chem. u. Pharm. 98, 265.

licher Weise das Chlorür C^6H^3Cl enthalten konnte und bei diesem, der Verbindung C^4H^3Cl entsprechend, ein sehr niedriger Siedepunkt zu erwarten war, so wurde die Röhre zuerst mit einem Gefäss verbunden, das sich in einem Wasserbad, dessen Wasser auf 60° erwärmt war, befand, sodann mit einem langen, u-förmigen Chlorcalciumrohr, welches abermals in Wasser, aber von 30° Wärme stand. Die nun beim Erhitzen der ursprünglichen Röhre im Wasserbade, aus dem Chlorcalciumrohr austretenden Dämpfe wurden in einem mit Kochsalz und Eis gekühlten Gefäss verdichtet. Eine auf diese Weise erhaltene, leichtflüchtige Flüssigkeit trat nur in geringer Menge auf, sie wurde in einem kleinen Destillirgefäss rectificirt und der zuerst übergehende Theil allein aufgefangen. Die Menge desselben war so gering, dass sie nur zu einer Chlorbestimmung ausreichte.

0,154 Gr. Masse gaben 0,292 Gr. Chlorsilber und 0,078 Gr. Chlor oder 50 % Chlor; eine Formel C^6H^3Cl würde 47 % Chlor verlangen.

Die im Chlorcalciumrohr zurückgebliebene Flüssigkeit wurde darauf abdestillirt, sodann mit der im ersten Gefäss angesammelten Flüssigkeit, die viel Weingeist enthielt, vermischt, zur Entfernung des Letzteren mit Wasser wiederholt gewaschen und das ölförmige Product mit Chlorcalcium entwässert, destillirt und analysirt.

0,294 Gr. Masse gaben 0,201 Gr. Wasser, also 0,022 Gr. Wasserstoff oder 7,5 % Wasserstoff, und 0,536 Gr. Kohlensäure, also 0,146 Gr. Kohlenstoff oder 49,5 % Kohlenstoff. Die Chlorbestimmung ergab bei 0,195 Gr. Masse 0,233 Gr. Chlorsilber, also 0,057 Gr. Chlor oder 29,5 %. Diese Werthe stimmen ziemlich nahe mit denen überein, welche die Analyse eines Körpers ergab, der bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Acroleïnchlorid entstand.

Um die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Acroleïnchlorid kennen zu lernen, wurde Acroleïnchlorid mit so viel Natriumalkoholat zusammengebracht, dass alles Chlor des Chlorürs durch Natrium hätte aufgenommen werden können. Dies Gemisch wurde in einem kleinen Kolben erhitzt, an dessen Oeffnung ein steilstehender Kühler angebracht war, so dass verdampftes Acroleïnchlorid, verdichtet wieder in den Kolben zurückfliessen musste. Als die Masse in dieser Vorrichtung ungefähr 2—3 Stunden erhitzt worden war, wurde sie mit Wasser vermischt, wodurch sich auf dessen Oberfläche eine Oelschicht abschied, welche den eigenthümlichen, lauchartigen Geruch besass, der bei der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf das Acroleïnchlorid aufgetreten war. Letztere Schicht, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, wiederholt zur Entfernung des beigemengten Weingeistes mit Wasser gewaschen, entwässert und nun destillirt, fing schon bei 90° an zu kochen, aber nach und nach stieg der Siedepunkt bis auf 120°. Nur die zwischen 110—120° übergegangene Flüssigkeit wurde zu einer Analyse verwandt, da der leichter flüchtige Theil wahrscheinlich mehr oder weniger unverändertes Acroleïnchlorid war. Ein mit dieser bei 110—120° siedenden Flüssigkeit getränkter Span in die Weingeistflamme gebracht, brannte grün und zeigte dadurch einen Chlorgehalt an.

0,225 Gr. Masse gaben 0,404 Gr. Kohlensäure, also 0,110 Gr. Kohlenstoff oder 48,9 % Kohlenstoff und 0,160 Gr. Wasser oder 0,017 Gr. Wasserstoff oder 7,9 % Wasserstoff. 0,210 Gr. Masse gaben 0,212 Gr. Chlorsilber, also 0,052 Gr, Chlor oder 25,13 % Chlor.

Vergleicht man die hier gewonnenen Zahlen mit denen, welche die Analyse der vorigen Verbindung ergab, so zeigt sich eine ziemlich nahe Uebereinstimmung, so dass

man geneigt wird, die Zersetzung des Acroleïnchlorids durch weingeistige Kalilauge mit der durch Natriumalkoholat für gleich zu halten.

Aus Acroleïnchlorid erhalten mit:

weingeistiger Kalilauge;		Natriumalkoholat.	
C	= 49,5	C	= 48,9
H	= 7,5	H	= 7,9
Cl	= 29,5	Cl	= 25,0

Da das Chlor der aus Acroleïnchlorid und Natriumalkoholat erhaltenen Verbindung von unzersetztem Acroleïnchlorid herrühren konnte, so wurde diese Flüssigkeit noch einmal mit überschüssigem Natriumalkoholat in einen Kolben eingeschlossen und im Wasserbad längere Zeit erhitzt. Hierbei bildete sich zwar nicht wenig Kochsalz, doch als der Inhalt des Kölbchens in Wasser gegossen wurde, schied sich nur eine auffallend geringe Menge von stark lauchartig riechenden Oeltröpfchen ab. Um das möglicher Weise noch gelöste Oel abzuscheiden und in eine Schicht zu sammeln, wurde die Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt, destillirt und das Destillat dann wieder mit Wasser verdünnt; es wurde aber keine grössere Ausbeute erlangt.

Nach diesen Versuchen muss es also unentschieden bleiben, ob aus Acroleïnchlorid mit Natriumalkoholat eine acetalartige Verbindung von der Formel $\left.\begin{matrix} C^6H^4O^2 \\ 2(C^4H^5O) \end{matrix}\right\}$ entsteht, in der Art, wie Aethylidenbromür mit Natriumalkoholat Acetal [1]), oder Chlorbenzol den Körper $\left.\begin{matrix} C^{14}H^6O^2 \\ 2(C^4H^5O) \end{matrix}\right\}$ [2]) bildet,

---

[1]) Wurtz u. Frapolli, Compt. rend. 47, 418 oder Ann. der Chem. u. Pharm. 108, 223.

[2]) C. Wicke, Ann. d. Chem. u. Pharm. 102, 363.

oder ob Acroleïnchlorid wie Aldehydchlorid oder Oenanthylenchlorid [1]) durch Natriumalkoholat in ein um 1 Atom Chlor und ein Atom Wasserstoff ärmeres Chlorür übergeht. Bei der Anwendung von Acroleïnbromid würde man wahrscheinlich einfachere Zersetzungen haben.

Endlich wurde auch Acroleïnchlorid mit essigsaurem Silberoxyd eingeschlossen und zwar in einem Verhältniss, dass auf 1 Atom Acroleïnchlorid 2 Atome essigsaures Silber kamen. Als die zugeschmolzene Röhre längere Zeit auf 160° erhitzt worden war, wurde sie geöffnet und eine bei etwa 154° siedende Flüssigkeit aus ihr abdestillirt. Das Destillat war in Wasser unlöslich und zeigte einen angenehmen ätherischen Geruch, es konnte aber selbst durch wiederholtes Rectificiren nicht vollständig vom unzersetzten Acroleïnchlorid befreit worden, wie sich aus der Analyse ergab. Um es von gleichzeitig entstandenen sauren Producten zu trennen, wurde es mit sehr verdünntem kohlensauren Natron gewaschen und dann entwässert.

Die Verbrennung und Chlorbestimmung ergab aus 0,250 Gr. Masse, 0,421 Gr. Kohlensäure und 0,128 Gr. Wasser, also 0,114 Gr. Kohlenstoff und 0,014 Gr. Wasserstoff oder 45,08 % Kohlenstoff und 5,58 % Wasserstoff. Berechnet man den Chlorgehalt auf Acroleïnchlorid und zieht den zum berechneten Acroleïnchlorid gehörigen Kohlenstoff und Wasserstoff ab, so erhält man folgende zu einer Formel $C^6H^4O^2 . 2C^4H^3O^3$ stimmende Werthe:

		gefunden	berechnet
C	=	53,2	52,9
H	=	6,3	6,9
O	=	40,5	40,2

[1]) Limpricht, Ann. d. Chem. u. Pharm. 103, 80.

Ich komme jetzt zu der schwerer flüchtigen mit A bezeichneten Flüssigkeit, welche sich bei der Acroleïnchloridbereitung bildet. Diese Verbindung ist in der Wärme sehr leicht zersetzbar, was man an einer starken Salzsäureentwicklung und Bräunung bemerken kann. Sie zeigte ferner die hinderliche Eigenschaft, sich mit Wasser zu einem dicken Schaum zu ballen, aus dem man das Wasser nur sehr langsam durch Trocknen über Schwefelsäure oder mit Chlorcalcium entfernen konnte. Um schneller zum Ziel zu gelangen, musste man die Masse in starkem Weingeist lösen und diesen bei gelinder Wärme verdunsten. Das vom Oel eingeschlossene Wasser blieb dann in einer dünnen Schicht über demselben stehen und konnte durch Trocknen über Schwefelsäure entfernt werden.

Die Verbrennung ergab bei 0,416 Gr. Masse: 0,125 Gr. Wasser, 0,013 Gr. Wasserstoff oder 3,34 % Wasserstoff und 0,457 Gr. Kohlensäure, also 0,124 Gr. Kohlenstoff oder 29,9 % Kohlenstoff.

Die Chlorbestimmung gab bei 0,272 Gr. Masse: 0,678 Gr. Chlorsilber, also 0,167 Gr. Chlor oder 61,61 % Chlor.

Danach scheint es ziemlich wahrscheinlich, dass diese Flüssigkeit mit dem leichter flüchtigen Acroleïnchlorid gleiche Zusammensetzung hat, sich aber in der Dampfdichte von ihm unterscheidet.

Schwerflüchtiges Acroleïnchlorid.			Leichtflüchtiges Acroleïnchlorid.		
C	=	29,9	C	=	32,4
H	=	3,34	H	=	3,8
Cl	=	61,61	Cl	=	63.8

Wenn auch manches von dem bisher Mitgetheilten nur Vermuthung bleiben muss, so können doch diese Analysen für spätere Untersuchungen, die mit grösseren Mengen und

deshalb mit grösserem Erfolge ausgeführt werden, als Fingerzeige dienen.

Verhalten des Acroleïns gegen Schwefelwasserstoff.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Acroleïn konnten Cartmell und Geuther keine zur Analyse geeignete Verbindung herstellen. Es bliebe nun zu versuchen übrig, ob man aus Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und Acroleïnchlorid eine Schwefelverbindung des Acroleïns darstellen kann, in gleicher Art, wie man Sulfobenzol aus Chlorbenzol und Kaliumsulfhydrat erhält.

Verhalten des Acroleïns gegen Wasserstoffsäuren.

A. Lieben [1]) hat zuerst Salzsäuregas auf gewöhnliches Aldehyd einwirken lassen und erhielt ein eigenthümliches Chlorür. Später verfolgten Cartmell und Geuther diese Einwirkung weiter und untersuchten auch das Verhalten anderer Wasserstoffsäuren gegen andere Aldehyde. Bei dieser Gelegenheit leiteten diese Chemiker auch in gut gekühltes Acroleïn trockne Salzsäure und erhielten eine klare, dicke Flüssigkeit, welche mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis sie nicht mehr sauer war und dann über Schwefelsäure getrocknet, eine in feinen weissen Nadeln kristallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $C^6H^4O^2 . HCl$ gab. Dies salzsaure Acroleïn schmilzt bei 32°; ist löslich in Wein-

[1]) A. Lieben, Compt. rend. 46, 662 oder Ann. der Chem. u. Pharm. 106, 336.

geist und Aether; unlöslich in Wasser und schwerer als dasselbe. Verdünnte Natronlauge zersetzt es selbst beim Kochen nicht; starke Schwefelsäure oder Salpetersäure machen Acroleïn daraus frei. Mit weingeistiger Kalilauge eingeschlossen und auf 100° erhitzt, entsteht Chlorkalium und eine Flüssigkeit, die Weingeist, Kali und ein Harz enthält, welches Letztere abgeschieden werden kann, wenn man das Kali mit Salzsäure neutralisirt, das entstandene Chlorkalium durch wasserfreien Weingeist abscheidet und den Alkohol, der das Harz gelöst enthält, verdunstet. Mit festem Kalihydrat erhitzt, wird aus dem salzsauren Acroleïn Metacroleïn gebildet. Für sich erwärmt, entwickelt es Salzsäure und ein Harz bleibt zurück. Mit wässrigem Ammoniak eingeschlossen und auf 100° erhitzt, giebt es Salmiak und Acroleïnammoniak. Es verbindet sich nicht mit Platinchlorid. Ammoniakalische Silberlösung reducirt es langsam. Mit Aldehydammoniak eingeschlossen, giebt es Chlorammonium und ein Harz. Jodwasserstoff geht mit Acroleïn ebenfalls eine Verbindung ein, die Einwirkung ist so heftig, dass dabei Acroleïn zersetzt wird. Cartmell und Geuther erhielten die der salzsauren analoge jodwasserstoffsaure Acroleïnverbindung als ein langsam kristallisirendes Oel, als sie trockne Jodwasserstoffsäure auf Metacroleïn einwirken liessen. Eine Analyse wurde von dieser Verbindung nicht ausgeführt.

Ein zweiter Versuch, welcher bei dieser Gelegenheit mit Salzsäure, Acroleïn und Weingeist ausgeführt wurde, führte zu keinem constanten Resultat. Wie bekannt haben Wurtz und Frapolli [1]) früher Essigsäurealdehyd mit noch einmal so viel wasserfreiem Weingeist versetzt und bei starker Abkühlung in diese Mischung Salzsäuregas geleitet. Sie

---

[1]) Wurtz u. Frapolli, Compt. rend. 47, 418 oder Ann. der Chem. u. Pharm. 108, 223.

erhielten dadurch ein Chlorür von der Zusammensetzung $C^8 H^9 Cl O^2 = \left.\begin{matrix} C^4 H^4 \\ C^4 H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\} O^2$, das heisst ein Acetal, in dem $C^4H^5O^2$ durch Cl ersetzt ist; denn wird dieser Körper mit Natriumalkoholat behandelt, so entsteht Acetal. Als Acroleïn in gleicher Weise behandelt wurde, theilte sich die Flüssigkeit auch in zwei Schichten, von denen die schwerere eine aus dem Acroleïn entstandene Chlorverbindung war, die sich aber sehr bald beim Waschen mit Wasser zerlegte.

Verhalten des Acroleïns gegen Sauerstoffsäuren.

Geuther [1]) hat zuerst durch unmittelbare Vereinigung von Essigsäureanhydrid und Essigsäurealdehyd eine Verbindung $C^4H^4O^2 . 2\,C^4H^3O^3$ dargestellt. Jetzt sind auch andere Verbindungen von Anhydriden und Aldehyden erhalten worden, zum Beispiel haben Kolbe und Guthrie [2]) Valeral und Essigsäureanhydrid verbunden. Nach Geuther soll sich wahrscheinlich auch Essigsäureanhydrid mit Bittermandelöl unmittelbar vereinigen.

Das Acroleïn verhält sich gegen Essigsäureanhydrid wieder ganz wie das gewöhnliche Aldehyd. Man erhält eine Verbindung von Acroleïn und Essigsäureanhydrid, wenn man zwei Theile Essigsäureanhydrid und einen Theil Acroleïn in einer zugeschmolznen Glasröhre ungefähr sechs Stunden im Wasserbad erhitzt. Giesst man hierauf den etwas braun-

---

[1]) Geuther, Ann. d Chem. u. Pharm. 106, 249.

[2]) Kolbe u. Guthrie, Ann. d. Chem. u. Pharm. 109, 296.

gefärbten Inhalt der Röhre in Wasser, so sinkt eine bräunliche Flüssigkeit in demselben unter, welche zur Entfernung des ungebundenen Anhydrids mit Wasser und sehr verdünntem kohlensaurem Natron gewaschen werden kann, ohne bedeutende Zersetzung zu erleiden. Das Wasser wird durch Chlorcalcium entfernt und die Flüssigkeit destillirt; bei 179—190° geht der grösste Theil derselben über und ein braungefärbter Rückstand bleibt zurück. Wird das erhaltene Destillat noch einmal mit verdünntem kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen, vom Wasser getrennt und einige Zeit mit Chlorcalciumstücken zusammengelassen, so kann man nun die ganz reine Verbindung abdestilliren; es bleibt aber alsdann wieder ein brauner Rückstand.

Die reine Verbindung hat folgende Eigenschaften: sie riecht stark und unangenehm, schmeckt sehr scharf und reducirt salpetersaures Silberoxyd langsam zu grauem Silberpulver. Mit Kalilauge behandelt giebt sie den Geruch nach Acroleïn, in der Flüssigkeit findet man ein Harz und essigsaures Kali. Weingeistige Kalilauge giebt keinen Geruch nach Acroleïn, Salpetersäure und Schwefelsäure oder blosses Erhitzen verursachen dagegen bei dieser Verbindung Acroleïngeruch. Sie zersetzt sich langsam mit Wasser und darf daher bei ihrer Reinigung nicht zu lange gewaschen werden. Ihr spec. Gewicht ist 1,07 bei 22° Wasserwärme; sie siedet bei 180°; ihre Dampfdichte konnte nicht bestimmt werden, da sie sich beim Erhitzen über ihren Siedepunkt zersetzt. Die Verbrennung der Verbindung ergab folgende Werthe:

0,257 Gr. Masse bildeten 0.150 Gr. Wasser und 0,498 Gr. Kohlensäure; 0,135 Gr. Kohlenstoff und 0,016 Gr. Wasserstoff oder 6,4 % Wasserstoff und 52,7 % Kohlenstoff Eine Formel $C^6H^4O^2 . 2C^4H^3O^3$ verlangt:

	berechnet	gefunden
C	= 52,70	53,1
H	= 6,43	6,3

Sehr wahrscheinlich ist diese Verbindung identisch mit der, welche ich, wie früher angegeben, aus Acroleïnchlorid und essigsaurem Silber erhalten habe; dafür spricht die gleiche Zusammensetzung und dass aus jener auch mit Kalihydrat Acroleïn entwickelt wird und essigsaures Kali zurückbleibt.

Verhalten des Acroleïns gegen Basen.

Das Acroleïn geht mit dem Ammoniak eine Verbindung ein, welche schon von Redtenbacher dargestellt, aber nicht analysirt ist. In Folgendem sollen daher einige Analysen derselben angeführt werden. Das Acroleïnammoniak entsteht immer, wenn Acroleïn und Ammoniak zusammen kommen. Zur Darstellung löst man Acroleïn in Weingeist, setzt zu dieser Lösung weingeistiges Ammoniak oder leitet Ammoniakgas in dieselbe ein und fällt die entstandene Verbindung durch Aether. Nur nach dieser Bereitungsweise erhält man das Acroleïnammoniak ganz weiss, sie hat aber den Nachtheil, dass man sehr viel Aether zur Fällung verbraucht, wenn man nur etwas mehr, als das halbe Volumen des Acroleïns an Weingeist angewendet hat. Statt in Weingeist kann man daher das Acroleïn besser in Aether lösen und mit weingeistigem Ammoniak mischen; die Verbindung scheidet sich dann bei der Einwirkung des Ammoniaks gleich aus. Acroleïn, welches nicht mit Weingeist oder Aether verdünnt ist, verbindet sich so heftig mit in Alkohol

gelöstem Ammoniak, dass die Flüssigkeit überschäumt und sehr viel Acroleïn verloren geht.

Nach den genannten Darstellungsweisen erhält man das Acroleïnammoniak wasserhaltig als eine vollkommen amorphe, weisse oder gelbe, gallertartige, dem geronnenen Eiweiss im Ansehen ähnliche Masse. Bei 100° getrocknet wird es gelb, sehr hart und durchscheinend. Das wasserhaltige Acroleïnammoniak ist schwer löslich in warmem Wasser, leichter in kaltem und warmem Weingeist. Bei allen diesen Lösungsmitteln dauert es ziemlich lange, bis sie, besonders getrocknetes, Acroleïnammoniak gelöst haben, aber nach und nach können sie sehr grosse Mengen desselben aufnehmen. Sehr leicht löst sich Acroleïnammoniak in Salzsäure, wodurch es sich als Basis zu erkennen giebt. Aus dieser Lösung wird es durch Kali gefällt, daher könnte man dies Verhalten zur Reinigung des Acroleïnammoniaks anwenden, wenn nicht der Umstand in Betracht käme, dass das durch Kali gefällte Acroleinammoniak eine kleine Menge Kali fast unauswaschbar fest hält und nach längerem Auswaschen in Salzsäure fast unlöslich wurde. Man weiss dann nicht, ob es unverändert bleibt. Ferner kann man aus der salzsauren Lösung des Acroleïnammoniaks durch Platinchlorid ein hellgelbes, in Wasser unlösliches Platinsalz fällen, welches, wie alle Acroleïnammoniakverbindungen nicht kristallinisch ist.

Folgende Bestimmungen sind nun ausgeführt worden. Verbrennungen von: 1) Acroleïnammoniak, welches bei 100° getrocknet war:

0,187 Gr. Masse gaben 0,144 Gr. Wasser, 0,437 Gr. Kohlensäure; also 0,016 Gr. Wasserstoff und 0,119 Gr. Kohlenstoff, oder 8,5 % Wasserstoff und 63,6 % Kohlenstoff.

2) Acroleïnammoniak, welches nur über Schwefelsäure getrocknet war, und zwar natürlich so lange, bis es nach längerem Liegen über derselben nicht mehr an Gewicht abnahm. 0,355 Gr. Masse gaben 0,261 Gr. Wasser und 0,783 Kohlensäure, also 0,029 Gr. Wasserstoff und 0,213 Gr. Kohlenstoff oder 8,1 % Wasserstoff und 60,2 % Kohlenstoff.

3) Acroleïnammoniak, welches wie das Vorige behandelt worden war. 0,273 Gr. Masse gaben 0,233 Gr. Wasser und 0,609 Gr. Kohlensäure, also 0,025 Gr. Wasserstoff und 0,166 Gr. Kohlenstoff, also 9,4 % Wasserstoff und 60,1 % Kohlenstoff.

Stickstoffbestimmungen.

Die Art der Stickstoffbestimmungen mit Natronkalk führte zu keinem brauchbaren Resultat, da Analysen von ein und demselben Acroleïnammoniak ganz verschiedene Resultate lieferten. Eine Stickstoffmaassbestimmung ergab bei 0,247 Gr. Masse, einem Barometerstand von 750,2^{mm} und einer Wasserwärme von 22°: 22,58^{cc} Stickgas, also 0,025 Gr. oder 10,2 % Stickgas.

Da ferner Acroleïnammoniak entschieden basische Eigenschaften hat, sich also mit Säuren verbindet, so konnte bestimmt werden, wie viel Salzsäure eine gewisse Menge Acroleïnammoniak bindet. Zu diesem Zweck wurde ganz trocknes, sehr fein vertheiltes Acroleïnammoniak in eine ausgetrocknete Kugelröhre gebracht, die Kugelröhre mit der Masse gewogen, hierauf sehr lange trocknes Salzsäuregas über das Acroleïnammoniak geleitet, dann das überschüssige salzsaure Gas durch Luft verdrängt und die Kugelröhre wieder gewogen. Eine Wasserbildung konnte hierbei nicht bemerkt werden. Die angewendete Masse wog 0,238 Gr., die Kugelröhre und das Acroleïnmmoniak 22,404 Gr., nachdem

Salzsäure durchgeleitet war 22,460 Gr., demnach sind 0,056 Gr. Salzsäure aufgenommen worden, was 23,41 % Gewichtszunahme entspricht. Die bei dieser Bestimmung erhaltene Menge salzsaures Acroleïnammoniak löste sich in kaltem Wasser leicht und vollständig auf; es kann dies als ein Beweis für die vollständige Vereinigung des Acroleïnammoniaks mit Salzsäure angesehen werden, da das freie Acroleïnammoniak in Wasser sehr schwer löslich ist.

Bestimmung des Platins in der Platinchloridverbindung des salzsauren Acroleïnammoniaks.

Die erste Menge dieses Salzes wurde durch Lösen des bei 100° getrockneten Acroleïnammoniaks in Salzsäure, Eindampfen der Lösung, um die überflüssige Säure zu verjagen, Lösen des Rückstandes in Wasser und Fällen mit Platinchlorid erhalten.

a) 0,109 Gr. der bei 100° getrockneten Platinverbindung gaben 0,035 Gr. Platin oder 32,11 % Platin.

b) 0,201 Gr. Masse gaben 0,065 Gr. Platin oder 32,3 %. Die zweite Menge des Platinsalzes wurde durch Lösen von gallertartigem, das heisst wasserhaltigem, Acroleinammoniak in kalter Salzsäure, Fällen dieser nicht erwärmten Lösung durch Platinchlorid und Trocknen des Platinsalzes bei 100° erhalten:

0,226 Gr. Masse gaben 0,067 Gr. Platin oder 29,8 %. Die dritte Menge des Platinsalzes wurde auf gleiche Art dargestellt.

a) 0,276 Gr. Masse gaben 0,094 Gr. Platin oder 34,06 %.

b) 0,286 Gr. Masse gaben 0,098 Gr. Platin oder 34,3 %.

Die aus diesen Bestimmungen erhaltenen Werthe stimmen am besten mit der Formel:

$$2\,(C^6H^4O^2) + NH^3 - HO = C^{12}H^{10}O^3N.$$

		gefunden	berechnet
C	=	60,24 — 60,14	60,0
H	=	8,16 — 9,48	8,3
N	=	10,2	11,6
O	=	21,4	20,1
		100	100

welche Formel freilich eine ungerade Anzahl Sauerstoffatome enthält. Nach ihr müsste das Acroleïnammoniak 23,3 % Salzsäure aufnehmen, gefunden wurde, wie gesagt, 23,41 % Salzsäure. Diese Formel verlangt ferner 30 % Platin für das Platinsalz, gefunden wurden 29—34 %.

Um eine alaninartige Verbindung aus dem Acroleïnammoniak herzuleiten, habe ich Acroleïnammoniak in starker Blausäure und Salzsäure gelöst, die Lösung zur Hälfte eingedampft und dann mit frisch gefälltem Bleioxyd versetzt und gekocht. Das überschüssige Bleioxyd und Chlorblei wurde abfiltrirt und eine geringe Menge gelöstes Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelblei ebenfalls abfiltrirt und die Lösung im Wasserbad eingedampft. Es blieb dann ein Syrup zurück, der aus weingeistiger und wässriger Lösung keine kristallisirende Verbindung abschied.

Harzacroleïn.

Unter diesem Namen beschreiben Cartmel und Geuther eine Verbindung, die in der Wärme aus Acroleïn

bei Gegenwart von Wasser entsteht. Wird nämlich Acroleïn und Wasser in einer Röhre eingeschlossen und längere Zeit auf 100° erhitzt, so löst sich das Acroleïn in dem Wasser und nach und nach scheiden sich Oeltropfen ab. Die wässrige Lösung besteht aus Acroleïn, einem Harz und Wasser. Das Harz entsteht auch durch Eintrocknen des erwähnten Oels. — Das Harzacroleïn ist eine braune, harte und spröde Masse; es schmilzt bei 60° und erstarrt bei 55°; von heissem Wasser wird es zu einer neutralen, gelben Flüssigkeit gelöst. Die Lösung giebt keine Reaction auf schwere Metallsalze, weder die wässrige, weingeistige noch ätherische. Wasser scheidet aus der weingeistigen Lösung das Harz ab. In Alkalien ist es nicht löslicher, als in Wasser; diese alkalische Lösung hat einen Veilchengeruch. Starke Salpetersäure färbt das Harz erst dunkelbraun und löst es beim Kochen unter Entwicklung rother Dämpfe; vertreibt man die Säure, so bleibt ein heller, harziger Rückstand. Starke Schwefelsäure oder Salzsäure lösen es mit brauner Farbe. Beim Erhitzen auf 100° beginnt es Acroleïn zu entwickeln, später verflüchtigen sich Destillationsprodukte. Seine Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung. Cartmell und Geuther halten diesen Körper für Redtenbacher's Disacrylharz, obgleich die weingeistige Lösung des Disacrylharzes sauer reagirt und schwere Metallsalze fällt. Die Entstehung des Harzacroleïns aus Acroleïn ohne Bildung anderer Verbindungen, ferner seine Analyse und die Eigenschaft, in der Wärme Acroleïn zu entwickeln, machen es wahrscheinlich, dass es ein harzartiges Acroleïn ist.

Acroleïn und Salze.

Die meisten Aldehyde besitzen die Eigenschaft, sich mit sauren schwefligsauren Salzen zu kristallisirenden, meist ziemlich haltbaren, in Wasser löslichen Verbindungen zu vereinigen; so bildet zum Beispiel das gewöhnliche Aldehyd: $C^4 H^4 O^2 . NH^3 2SO^2$ (isomer mit Taurin), das Bittermandelöl: $C^{14} H^6 O^2 . NaO . 2SO^2 + 2HO$. Acroleïn und eine wässrige Lösung von saurem schwefligsaurem Natron bildet dagegen eine gelbrothe Lösung unter Verschwinden des Acroleïngeruchs, die im Wasserbad eingedampft, einen braunen, zerfliesslichen Syrup hinterlässt, der selbst nach langem Stehen nicht kristallisirt. Aus ihm kann man durch Kochen mit kohlensaurem Natron kein Acroleïn und mit Schwefelsäure keine Schwefligesäure entwickeln.

Acroleïnharze.

Redtenbacher beschreibt zwei derartige Stoffe, in die sich das Acroleïn umsetzt:

Erstens das Disacryl ($C^{10} H^7 O^3$?); es bildet sich, wenn man Acroleïn in verschlossenen Gefässen allein oder mit Wasser stehen lässt. Es ist eine weisse, amorphe, geruch- und geschmacklose Masse; beim Reiben wird es elektrisch; ist nur in schmelzendem Kali löslich, Säuren fällen es aus dieser Lösung in weissen Flocken.

Zweitens das Disacrylharz ($C^{20} H^{13} O^6$?); in diese Verbindung geht das Acroleïn nur zuweilen unter nicht bekannten Umständen beim Aufbewahren in verschlossenen

Gefässen über. Es ist ein weisses Pulver, schmilzt bei 100° zu einer durchscheinenden Masse, ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether und Alkalien. Seine weingeistige Lösung röthet Lackmuspapier, Wasser und die Salze der schweren Metalle fällen es aus dieser Lösung.

Wenn Alkalien und Acroleïn zusammen kommen, so bilden sich auch Harze, die aber nur sehr wenig untersucht sind.

Zusatz zu S. 16, Zeile 9 von unten:

0,2022 Gr. Masse gaben 0,207 Gr. Chlorsilber, also 0,0512 Gr. Chlor, oder 25,32 %.